

e dalla misura del labo b (oppure $asen\beta$) il valore della distanza media M1-O: con un semplice sistema di due equazioni si può, con questi dati, determinare la composizione.

(Il lavoro originale verrà stampato su « *The American Mineralogist* »).

* C.N.R. - Centro di Studio per la Cristallografia Strutturale, Via Bassi 4, 27100 Pavia.

SCORDARI F.* - *Considerazioni cristallochimiche su un gruppo di solfati alcalini di ferro idrati strettamente relazionati.*

Recentemente sono stati fatti diversi lavori su alcuni solfati alcalini di ferro idrati, naturali e artificiali, fortemente collegati fra loro: sale di Maus potassico e sodio potassico, modificazioni β del sale di Maus, ferrinatrice, goldichite, metavoltina e un composto simile ad essa per topologia strutturale. È possibile fare un primo bilancio di questi risultati sia per approfondire le reciproche relazioni, sia per soddisfare alcune domande che non avevano trovato ancora risposta; tra queste vi è quella di stabilire in che limiti le sostituzioni che coinvolgono $Na-K-H_3O-Fe^{2+}$, interessano alcuni di questi reticoli e quella di spiegare le ragioni dell'instabilità, della modificazione α del sale di Maus. Allo scopo ci aiutano alcune considerazioni cristallochimiche che trovano sufficiente sostegno nei dati sperimentali già pubblicati ma non spiegati da questo punto di vista. Ad esempio, osservazioni sul sale di Maus potassico e sodico potassico, sulla ferrinatrice e sulla goldichite, permettono di comprendere i meccanismi di sostituzione Na-K nel sale di Maus come anche la trasformazione del sale di Maus sodico potassico in ferrinatrice e goldichite. E ancora considerazioni cristallochimiche sulla metavoltina permettono di capire i limiti della vicarianza Na-K- H_3O nel reticolo di questo composto.

(Parte del lavoro originale verrà stampata su « *Mineralogical Magazine* »).

* Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Bari.

TAZZOLI V.*, DOMENEGHETTI M. C.* - *Le strutture cristalline della whewellite e della weddellite: raffinamento e confronto.*

La whewellite e la weddellite sono due ossalati di calcio, rispettivamente di composizione $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ e $CaC_2O_4 \cdot (2 + x) H_2O$ (con $0 \leq x \leq 0,5$) che si trovano, spesso associati, nelle cellule di alcuni vegetali, nei sedimenti — come minerali di origine vegetale — e nei calcoli urinari.

Il raffinamento, condotto col metodo dei minimi quadrati su dati di diffrazione dei raggi X ottenuti con diffrattometro automatico, ha portato ai seguenti risultati:

- riduzione degli indici di discordanza da $R = 14\%$ (whewellite) e $R = 13\%$ (weddellite) delle precedenti determinazioni strutturali, rispettivamente a $R = 3,3\%$ e $R = 3,2\%$;
- localizzazione dei legami a idrogeno;
- individuazione di posizioni alternative, parzialmente occupate, per alcune molecole d'acqua;

d) attribuzione della corretta simmetria ai gruppi ossalici presenti.

Il confronto fra le due strutture ha permesso di evidenziare:

- a) la natura delle analogie reticolari esistenti fra i due minerali ($a_{\text{wedd}} \approx 2 a_{\text{whew}}$; $c_{\text{wedd}} \approx 1/2 b_{\text{whew}}$) che nascono dal ripetersi, lungo gli assi interessati, di analoghe sequenze di atomi di calcio alternati a gruppi ossalici o a molecole d'acqua;
- b) le somiglianze nella disposizione (antiprismi quadrati distorti) e tuttavia la differente provenienza degli otto ossigeni nei poliedri di coordinazione del calcio: essi appartengono infatti a cinque gruppi ossalici e a due molecole d'acqua nella whewellite, a quattro gruppi ossalici e a due molecole d'acqua nella weddellite, in accordo con l'ipotesi, in corso di verifica sperimentale, che la weddellite rappresenti il primo stadio sempre metastabile, nel processo di formazione di questi sali dalle soluzioni acquose per graduale sostituzione dei gruppi ossalici alle molecole d'acqua di solvatazione dello ione calcio.

(Il lavoro originale verrà pubblicato su «The American Mineralogist»).

* C.N.R. - Centro di Studio per la Cristallografia Strutturale, Via Bassi 4, 27100 Pavia.

UNGARETTI L.*, OBERTI R.*, ROSSI G.* - *Variazioni cristallografiche indotte dal riscaldamento a 650° C su una riebeckite metamorfica.*

È stata effettuata, mediante diffrazione a cristallo singolo, una completa caratterizzazione cristallografica di una riebeckite metamorfica ottenendo i seguenti risultati: $a = 9,680$, $b = 17,956$, $c = 5,324$ Å; $\beta = 103,6^\circ$, gruppo spaziale $C2/m$; formula unitaria = $\square \text{Li}_{0,04}\text{Na}_{1,96}\text{Mg}_{1,21}\text{Fe}_{1,79}^{2+}\text{Fe}_{1,54}^{3+}\text{Al}_{0,46}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$; indice di disaccordo finale $R = 0,031$.

Lo stesso cristallo usato per la raccolta dei dati di diffrazione è stato quindi riscaldato a 650° C in muffola per 4 giorni. Dopo il trattamento termico il cristallo è stato nuovamente montato al diffrattometro per la raccolta dei dati di diffrazione. La cella elementare della fase riscaldata ($a = 9,619$, $b = 17,821$, $c = 5,527$ Å; $\beta = 103,6^\circ$) ha mostrato una contrazione di 20,7 Å³ rispetto a quella della riebeckite naturale.

Il raffinamento cristallografico (indice di disaccordo finale $R = 0,028$) ha mostrato piccole variazioni geometrico-strutturali nella porzione tetraedrica, ma notevoli variazioni cristallografiche al di fuori di questa. In particolare sono stati osservati: una notevole perdita di idrogeno, una conseguente ossidazione del ferro bivalente, un completo riordinamento dei cationi ottaedrici, un parziale riempimento del sito vacante da parte del sodio con conseguente parziale vacanza del sito M(4).

Il differente ordinamento dei cationi non tetraedrici nella fase trattata termicamente può essere spiegato in termini di esigenze di bilancio locale delle cariche. Infatti l'ossidazione del ferro bivalente, che occupava nella riebeckite naturale i siti ottaedrici M(1) ed M(3), determina un eccesso di carica positiva su alcuni degli ossigeni che stanno ai vertici dei due ottaedri; il riordinamento dei cationi e la notevole variazione di alcune distanze di legame ottaedriche consentono di ripristinare il bilancio locale delle cariche.

(Il lavoro originale verrà stampato su «The American Mineralogist»).

* Centro di studio per la Cristallografia Strutturale, Via Bassi 4, 27100 Pavia.